

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月17日

C 07 C 21/24
17/38
25/02
43/225

8619-4H

8619-4H

A-7419-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ネオフィルハライド類の蒸留精製方法

⑯ 特 願 昭62-167940

⑰ 出 願 昭62(1987)7月7日

⑱ 発 明 者 浅 野 保 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑱ 発 明 者 梅 本 光 政 福岡県大牟田市正山町86番地
 ⑱ 発 明 者 松 木 康 博 福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地
 ⑱ 発 明 者 浦 雅 章 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ネオフィルハライド類の蒸留精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 式(1)



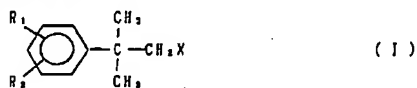
(式(1)中、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、 X はハロゲン原子を示す。)

で表されるネオフィルハライド類の蒸留精製に際して、ヘキサメチレンテトラミン存在下で行うことを特徴とするネオフィルハライド類の蒸留精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は式(1)

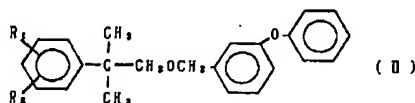


(式(1)中、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、 X はハロゲン原子を示す。)

で表されるネオフィルハライド類の分解抑制剤に関し、詳しくは式(1)のネオフィルハライド類を蒸留精製するに際し、分解抑制剤としてヘキサメチレンテトラミンの存在下で行う、ネオフィルハライド類の蒸留精製法に関する。

最近、3-フェノキシベンジルエーテル系誘導体の或る種の化合物が極めて高い殺虫、殺ダニ活性を有することが知られており、魚類に対しても毒性が極めて低いことが知られている。

特に、この中でも下記式(II)で示される3-フェノキシベンジル 2-フェニル-2-メチルプロピルエーテル類は活性が極めて大きいことが提案されている。(特開昭58-32840号、特開昭57-72928号、特開昭56-154427号公報外)

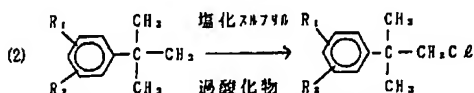
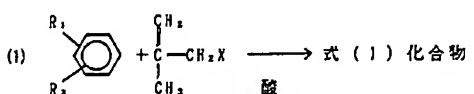


(R_1 、 R_2 は前記式(1)と同じ)

式(II)化合物は、式(1)化合物と3-フェノキシベンジルアルコールとの縮合反応により得られ、本発明に係る式(1)化合物はその重要な中間体である。

(従来の技術)

従来、式(1)化合物のネオフィルハライド類は、下式の反応



に従い得られているが、例えば(1)反応式のベンゼン類とメクリルハライド類とのアルキル化反応により得られた式(1)化合物中には未反応原料のベンゼン類などが相当量含まれており、いずれの方法にしる精製が必要であり、通常減圧蒸留により不純物が除去されている。

3

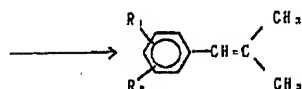
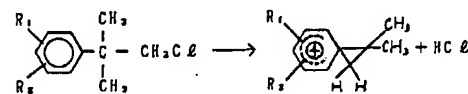
ら(W.H.Saunders, et. al.), ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.), 83, 882-885(1961) の2-フェニル-2-メチルプロピルクロライドのギ酸中でのギ酸ナトリウムによるソルボリシスにより2,2-ジメチルスチレンが生成するとの報告、あるいはジェイ. エッチ. ファインベルグ(J.H. Feinberg, et. al.)ら、ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.), 78, 2763-2767(1956) 等のネオフィル誘導体の転位反応に関する報告及び特開昭61-189235 公報などからも予想されることである。

特に4位にアルコキシ基を有するネオフィルハライド類は熱安定性が特に悪いためこの現象が大きい。

(発明が解決しようとする問題点)

このように式(1)化合物の高温下での処理は厄介であり、また工業的に式(1)で示されるネオフィルハライド類を精製する場合、酸分および鉄分等の不純物含有量の少ない式(1)化合物を

しかしながら、式(1)化合物のネオフィルハライド類は、一般に低温下では通常安定であるが、高温下で酸分や鉄分等の不純物を含む状態では分解し、下式に示す様に例えばネオフィル⁷クロ⁸ライドの場合は、脱塩化水素されてシクロプロパン型⁹の中間体を経由し、転位反応を起こしてイソプテニル化合物へと変化する。



これは式(1)化合物のハロゲン原子がフェニル位に結合しており、さらにベンジル位の炭素には2個のメチル基が存在しているため立体的に込み入っており、容易に脱ハロゲン化水素されるためと推定される。

このことは、ダブリュウ. エッチ. サウンダー

4

得ることは非常に困難であり、しかも蒸留塔等の精製工程内の腐食により生じる酸化第2鉄および塩化第2鉄の微量混入を避ける事は極めて難しい。したがって、式(1)で示されるネオフィルハライド類を蒸留による精製するにあたっては、蒸留時の熱やその他の要因により、不安定なネオフィルハライド類が、酸化第2鉄および塩化第2鉄等の触媒作用も加わって、加速度的に分解して酸分及び分解副生物を生成する。そのために精製ネオフィルハライド類の収率を非常に悪化すると同時に、分解物が混入するために純度も大幅に低下してしまう。

このようにネオフィルハライド類の蒸留時に用いる分解抑制剤を見出すことは、工業的に非常に大きな課題である。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは、式(1)で示されるネオフィルハライド類の分解抑制剤につき鋭意検討を重ねた結果、ヘキサメチレンテトラミン(ウロトロピン)がネオフィルハライド類の蒸留精製に用いる分

5

6

解抑制剤として極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明に係わるヘキサメチレンテトラミンは容易に入手できる安価な環状脂肪族アミンであり、脂肪族アミン類やアルキルアミドアルキルアミン類は塩素化炭化水素の分解抑制剤として従来より知られているものの、これらの化合物は本発明のネオフィルハライド類に適用しても殆ど効果が無い。

これに対し、本発明に係るヘキサメチレン^{テトラミン}を蒸留精製に供される粗ネオフィルハライド類に対し、微量添加するだけで分解抑制が充分発揮できるだけでなく、精製物中にも殆ど混入されることはなく、何ら影響を及ぼさない。

通常、その添加量は式(1)化合物の種類にもよるが、50～5,000重量ppm、好ましくは100～1,000重量ppmで充分であり、これを蒸留前にネオフィルハライド類に添加後、減圧下150～230℃で、連続またはバッチ蒸留を行えばよい。本発明方法は、以下のネオフィルハライド類について

7

ビロクロライド及びブロマイド、2-メチル-2-(4-プロピルフェニル)プロピロクロライド及びブロマイド、2-メチル-2-(4-クロロフェニル)プロピロクロライド及びブロマイド、2-メチル-2-(3,4-ジクロロフェニル)プロピロクロライド及びブロマイド等が挙げられる。

〔実施例〕

以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例-1

300 ml四ツ口フラスコにo-クロロフェネトール159.2gを装入し、-10℃に保冷し、98%硫酸50gを加えた。この混合物をよくかきまぜた後、メタリルクロリド45.3gを同温度で2時間を要し滴下装入した。同温度で5時間かきまぜ、熟成反応した。反応液は水中(500 ml)に排出し、油層と水層を分離する。下層のオイルを温水で洗浄し脱水後、粗製物192.2gを得た。この粗製物の中には、高遠液体クロマトグラフィーによる分析の結果、o-クロロフェネトールが37.4%および2-(

適用される。

2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピロクロライド、2-メチル-2-(4-エトキシフェニル)プロピロクロライド、2-メチル-2-(3-エトキシフェニル)プロピロクロライド、^{4-エトキシ}2-メチル-2-(3-プロム-4-エトキシフェニル)プロピロクロライド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピロブロマイド、2-メチル-2-(4-エトキシフェニル)プロピロブロマイド、2-メチル-2-(3-プロム-4-エトキシフェニル)プロピロブロマイド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-(n-プロボキシ)フェニル)プロピロクロライド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-(o-プロボキシ)フェニル)プロピロブロマイド、2-メチル-2-フェニルプロピロクロライド、2-メチル-2-フェニルプロピロブロマイド、2-メチル-2-(4-メチルフェニル)プロピロクロライド及びブロマイド、2-メチル-2-(4-エチルフェニル)プロ

8

3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピロクロリドが55.6%含まれており、対メタリルクロライドの収率は86.5%であった。

この粗製物中に、工業的に実施する際に、混入すると予想される酸化第2鉄を0.01g(50ppm相当)を加え、更に安定化剤としてヘキサメチレンテトラミンを0.1g(500ppm相当)加えた後、過剰に使用した未反応原料のo-クロロフェネトールを約10時間を要し、留出温度130～170℃/10mmHg、ボトム温度約190℃で留出させ、釜残分109.8gを得た。この釜残分の中には高遠液体クロマトグラフィーによる内部標準法分析の結果、2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピロクロリドが93.5%含まれており、通算の対メタリルクロライド収率は83.0%であった。従って、蒸留による精製収率は96.0%であった。

比較例-1

ヘキサメチレンテトラミンを添加しない以外は、全く実施例-1と同様に、過剰に使用したo-クロロフェネトールを留出温度130～170℃/10

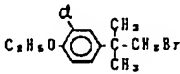
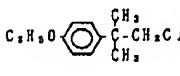
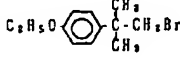
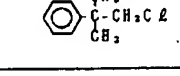
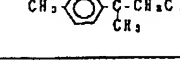
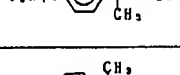
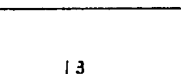
mmHg、ボトム温度190℃で留出させ、釜残分を得たが、高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピルクロリドは全く残存していなかった。

実施例-2

500 mlの四ツ口フラスコに300gの2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロライドと酸化第2鉄0.03g およびヘキサメチレンテトラミン0.3gを装入し、190℃で25時間窒素気流下にて熱安定性テストを実施し、高速液体クロマトグラフィー内部標準法により分析を行い、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロライドの残存率を求めた。

その結果、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロライドの残存率は97.5%であり、熱分解によって生じる2-クロロ-4-イソブチルエトキシベンゼンは極少量であった。

1 1

	化 合 物	残 存 率 (%)
実施例 - 3		95.4
- 4		96.2
- 5		94.7
- 6		98.5
- 7		97.3
- 8		93.9
- 9		98.0

1 3

実施例 3 ~ 9

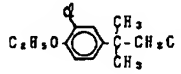
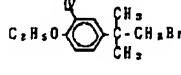
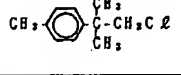
実施例-2と同様にして、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロライドに代えて、種々のネオフィルハライド類の熱安定性テストを実施した結果を下表に示す。

(以下余白)

1 2

比較例 2 ~ 4

ヘキサメチレンテトラミンを使用しない以外は実施例-2と同様に熱安定性テストを実施した結果を比較例として下表に示す。

	化 合 物	残 存 率 (%)
比較例 - 2		14.8
- 3		2.6
- 4		40.0

特許出願人 三井東圧化学株式会社

1 4

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)9月6日

【公開番号】特開平1-13043

【公開日】平成1年(1989)1月17日

【年通号数】公開特許公報1-131

【出願番号】特願昭62-167940

【国際特許分類第5版】

C07C 22/04 9280-4H

17/38

25/02 9280-4H

43/225 C 7419-4H

手続補正書(自発)

平成5年8月25日

特許庁長官 麻 生 波 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第167940号

2. 発明の名称

ネオフィルハライド類の蒸留精製方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称(312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-3592-4394

4. 補正により増加する発明の数 零

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり。

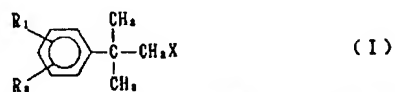
別紙訂正明細書

1. 発明の名称

ネオフィルハライド類の蒸留精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 式(I)



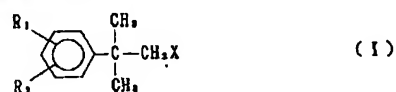
(式(I)中、R₁、R₂は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるネオフィルハライド類の蒸留精製に際して、ヘキサメチレンテトラミン存在下で行うことを特徴とするネオフィルハライド類の蒸留精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は式(I)

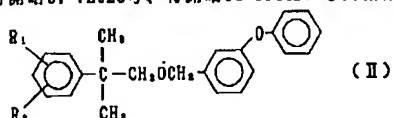


〔式(Ⅰ)中、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、 X はハロゲン原子を示す。〕

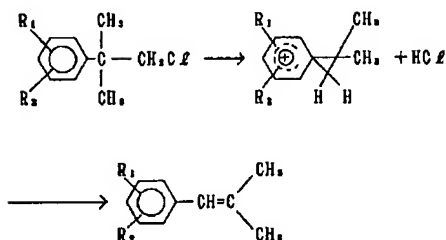
で表されるネオフィルハライド類の分解抑制剤に関し、詳しくは式(Ⅰ)のネオフィルハライド類を蒸留精製するに際し、分解抑制剤としてのヘキサメチレンテトラミンの存在下で行う、ネオフィルハライド類の蒸留精製法に関する。

最近、3-フェノキシベンジルエーテル系誘導体の或る種の化合物が極めて高い殺虫、殺ダニ活性を有し、魚類に対しても毒性が極めて低いことが知られている。

特に、この中でも下配式(Ⅱ)で示される3-フェノキシベンジル 2-フェニル-2-メチルプロピルエーテル類は活性が極めて大きく、それ故殺虫、殺ダニ剤として利用価値の高い化合物であることが開示されている。(特開昭58-32840号、特開昭57-72928号、特開昭56-154427号公報他)



しかしながら、式(Ⅰ)化合物のネオフィルハライド類は、一般に低温下では通常安定であるが、高温下で酸分や鉄分等の不純物質を含む状態では分解し、下式に示す様に例えばネオフィクロリド類の場合は、脱塩化水素されてシクロプロパン型の中間体を経由し、転位反応を起こしてイソプテニル化合物へと変化する。



これは式(Ⅰ)化合物のハロゲン原子がフェニル位に結合しており、さらにベンジル位の炭素には2個のメチル基が存在しているため立体的に混み合っており、容易に脱ハロゲン化水素されるためと推定される。

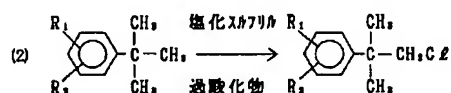
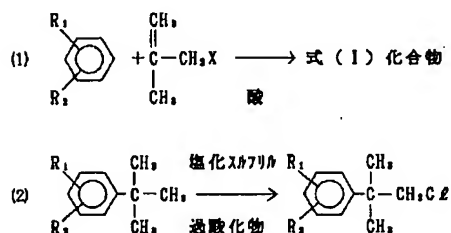
このことは、ダブリュウ、エッチ、サウンダー

(R_1 、 R_2 は前記式(Ⅰ)と同じ)

式(Ⅱ)化合物は、式(Ⅰ)化合物と3-フェノキシベンジルアルコールとの縮合反応により得られ、本発明に係る式(Ⅰ)化合物はその重要な中間体である。

〔従来の技術〕

従来、式(Ⅰ)化合物のネオフィルハライド類は、下記の反応



に従い得られているが、例えば反応式(1)のベンゼン類とメタリルハライド類とのアルキル化反応により得られた式(Ⅰ)化合物中には未反応原料のベンゼン類などが相当量含まれており、いずれの方法にしる精製が必要であり、通常減圧蒸留により不純物が除去されている。

ら(W. H. Saunderson, et. al.), ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.), 83, 882-885(1961)の2-フェニル-2-メチルプロピルクロリドのギ酸中でのギ酸ナトリウムによるソルボリシスにより2,2-ジメチルスチレンが生成するとの報告、あるいはジエイ、エッチ、ファインベルグ(J. H. Painberg, et. al.)ら、ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.), 78, 2763-2767(1956)等のネオフィル誘導体の転位反応に関する報告及び特開昭61-189235 公報などからも予想されることである。

特に4位にアルコキシ基を有するネオフィルハライド類は熱安定性が特に悪いためこの現象が起こり易い。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように式(Ⅰ)化合物の高温下での処理は厄介であり、また工業的に式(Ⅰ)で示されるネオフィルハライド類を精製する場合、酸分および鉄分等の不純物含有量の少ない式(Ⅰ)化合物を

得ることは非常に困難であり、しかも蒸留塔等の精製工程内の腐食により生じる酸化第2鉄および塩化第2鉄の微量混入を避ける事は極めて難しい。したがって、式(1)で示されるネオフィルハライド類を蒸留により精製するにあたっては、蒸留時の熱やその他の要因により、不安定なネオフィルハライド類が、酸化第2鉄および塩化第2鉄等の触媒作用も加わって、加速度的に分解して酸分及び分解副生物を生成する。そのために精製ネオフィルハライド類の収率を非常に悪化すると同時に、分解物が混入するために純度も大幅に低下してしまう。

このようにネオフィルハライド類の蒸留時に用いる分解抑制剤を見出すことは、工業的に非常に大きな課題である。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは、式(1)で示されるネオフィルハライド類の分解抑制剤につき鋭意検討を重ねた結果、ヘキサメチレンテトラミン(ウロトロピン)がネオフィルハライド類の蒸留精製に用いる分

解抑制剤として極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

脂肪族アミン類やアルキルアミドアルキルアミン類は塩素化炭化水素の分解抑制剤として従来より知られているものの、これらの化合物は本発明のネオフィルハライド類に適用しても殆ど効果がない。

これに対し、本発明に係るヘキサメチレンテトラミンを蒸留精製に供される粗ネオフィルハライド類に対し、微量添加するだけで分解抑制が充分発揮できるだけでなく、精製物中にも殆ど混入されることはなく、何ら悪影響を及ぼさない。しかも、安価で、容易に入手可能である。

通常、その添加量は式(1)化合物の種類にもよるが、50~5,000重量ppm、好ましくは100~1,000重量ppmで充分であり、これを蒸留前に粗ネオフィルハライド類に添加後、連続またはバッチ蒸留を行えばよい。その際の蒸留温度は、減圧度等によるが、通常120℃~200℃の範囲である。本発明方法は以下のネオフィルハライド類につい

て適用される。

2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリド、2-メチル-2-(4-エトキシフェニル)プロピルクロリド、2-メチル-2-(3-エトキシフェニル)プロピルクロリド及びブロミド、2-メチル-2-(3-プロモ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルブロミド、2-メチル-2-(4-エトキシフェニル)プロピルブロミド、2-メチル-2-(3-プロモ-4-エトキシフェニル)プロピルブロミド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-(n-プロポキシ)フェニル)プロピルクロリド、2-メチル-2-(3-クロロ-4-(n-プロポキシ)フェニル)プロピルブロミド、2-メチル-2-フェニルプロピルクロリド、2-メチル-2-フェニルプロピルブロミド、2-メチル-2-(4-メチルフェニル)プロピルクロリド及びブロミド、2-メチル-2-(4-エチルフェニル)プロピルクロリド

及びブロミド、2-メチル-2-(4-プロピルフェニル)プロピルクロリド及びブロミド、2-メチル-2-(4-クロロフェニル)プロピルクロリド及びブロミド、2-メチル-2-(3,4-ジクロロフェニル)プロピルクロリド及びブロミド等が挙げられる。

(実施例)

以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例-1

300 ml四ツ口フラスコに2-クロロエトキシベンゼン159.2gを装入し、-10℃に保冷し、98%硫酸50gを加えた。この混合物をよくかき混ぜた後、メタリルクロリド45.8gを同温度で2時間を入れ滴下装入した。同温度で5時間かき混ぜ、熟成反応した。反応液は水中(500 ml)に排出し、油層と水層を分離する。油層を温水で洗浄し脱水後、粗製物192.2gを得た。この粗製物の中には、高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、o

ークロロフェネトールが97.4%および2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピルクロリドが55.6%含まれており、対メタリルクロリドの収率は86.5%であった。

この粗製物中に、工業的に実施する際に、混入すると予想される酸化第2鉄を0.01g(50ppm相当)を加え、更に安定化剤としてヘキサメチレンテトラミンを0.1g(500ppm相当)加えた後、過剰に使用した未反応原料のo-クロロフェネトールを約10時間を要し、留出温度130～170℃/10mmHg、ボトム温度約190℃で留出させ、釜残分109.8gを得た。この釜残分の中には高速液体クロマトグラフィーによる内部標準法分析の結果、2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピルクロリドが93.5%含まれており、通算の対メタリルクロリド収率は88.0%であった。従って、蒸留による精製収率は96.0%であった。

比較例-1

ヘキサメチレンテトラミンを添加しない以外は、全く実施例-1と同様に、過剰に使用したo-

クロロフェネトールを留出温度130～170℃/10mmHg、ボトム温度190℃で留出させ、釜残分を得たが、高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピルクロリドは全く残存していなかった。

実施例-2

500 mlの四ツ口フラスコに300gの2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリドと酸化第2鉄0.03gおよびヘキサメチレンテトラミン0.3gを装入し、190℃で25時間真空気流下にて熱安定性テストを実施し、高速液体クロマトグラフィー内部標準法により分析を行い、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリドの残存率を求めた。

その結果、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリドの残存率は97.5%であり、熱分解によって生じる2-クロロ-4-イソブチルエトキシベンゼンは極少量

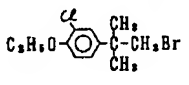
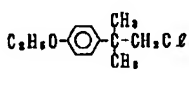
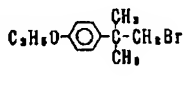
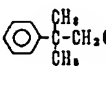
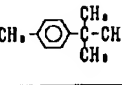
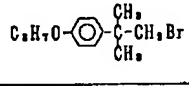
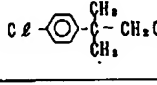
であった。

実施例3～9

実施例-2と同様にして、2-メチル-2-(3-クロロ-4-エトキシフェニル)プロピルクロリドに代えて、種々のネオフィルハライド類の熱安定性テストを実施した結果を次頁の第1表に示す。

(以下余白)

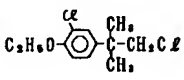
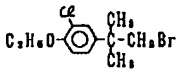
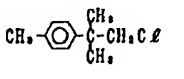
第1表

	化 合 物	残 存 率 (%)
実施例-3		95.4
- 4		98.2
- 5		94.7
- 6		98.5
- 7		97.3
- 8		98.9
- 9		98.0

比較例2~4

ヘキサメチレンテトラミンを使用しない以外は
実施例-2、3、7と同様に熱安定性テストを実
施した結果を比較例-2、3、4として第2表に
示す。

第2表

	化 合 物	残 存 率 (%)
比較例 - 2		14.8
- 3		2.8
- 4		40.0

特許出願人 三井東圧化学株式会社

手続補正書 (方式)

平成6年2月28日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願167940号

2. 発明の名称

ネオフィルハライド系の残留精製方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 佐 藤 彰 夫

電話 03-3592-4394

4. 補正命令の日付

平成6年2月8日 (発送)

5. 補正の対象

平成6年6月25日付提出の手続補正書の補正の内容の欄

6. 補正の内容

「別紙のとおり」とあるのを「別紙のとおり (補正の対象の欄に記載した事
項以外は変更なし)」と訂正する。